



UNIVERSIDADE DO ESTADO DA BAHIA
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA E CIÊNCIAS SOCIAIS – DTCS
COLEGIADO DE ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS E BIOTECNOLOGIA

**RESÍDUOS DA INDÚSTRIA CERVEJEIRA: ABORDAGENS SUSTENTÁVEIS NA
REMOÇÃO DE CONTAMINANTES**

ANTÔNIO DAVID ARAGÃO DE OLIVEIRA

Juazeiro - BA

2024

RESÍDUOS DA INDÚSTRIA CERVEJEIRA: ABORDAGENS SUSTENTÁVEIS NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Colegiado de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia da Universidade do Estado da Bahia - UNEB Campus III, como requisito parcial para avaliação da disciplina de Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia.

Orientadora: Profa. Dra. Gabriela Macêdo Aretakis de Almeida

Juazeiro-BA

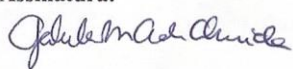
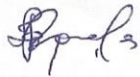


2024

Ata de Defesa

Departamento de Tecnologia e Ciências Sociais - DTCS - UNEB

Ata de Defesa de Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia

No dia 04 do mês de JULHO do ano de dois mil e VINTE E QUATRO, às 15:00 h, reuniu-se a banca examinadora do projeto apresentado como Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia do discente ANTÔNIO DAVID ARAÚJO DE OLIVEIRA, intitulado: RETRATOS DA INDÚSTRIA CERVEJEIRA: ABOCADAIGENS SUSTENTÁVEIS NA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES. Compuseram a banca examinadora os professores abaixo relacionados. Após a exposição oral, o candidato foi arguido pelos componentes da banca que se reuniram reservadamente e decidiram pelo conceito de (X) "aprovada(o)" / () "reprovada(a)", com média final de 10,0 para o Trabalho de Conclusão de Curso. Para constar, redigi a presente Ata, que aprovada por todos os presentes, vai assinada por mim, Orientador, e pelos demais membros da banca.

Nome Orientador/ Titulação: Dra. GABRIELA MACÊNA ARETAKIS DE ALMEIDA	Instituição/ vínculo: UNEB / DOCENTE	Assinatura: 
Nome/ Titulação Titular 2: Dra. Luana Pereira Gonçalves	Instituição / vínculo: UNEB / DOCENTE	Assinatura: 
Nome/ Titulação Titular 3: Dra. SARA SATUANITA DA SILVA BRITO	Instituição/ vínculo: UNEB / DOCENTE	Assinatura: 
Prof. Responsável pela disciplina Dra. LUANA PEREIRA GONÇALVES	UNEB / Coordenador da disciplina de TCC	Assinatura: 

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	7
3 REFERENCIAL TEÓRICO	9
3.1 BAGAÇO DE MALTE	9
3.2 DESTINAÇÃO DO BAGAÇO DO MALTE	10
3.3 CARVÃO ATIVADO	11
3.4 PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO	13
3.5 ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO	15
3.5.1 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	18
3.5.2 OS QUATRO PASSOS DA ADSORÇÃO	19
3.5.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	22
3.5.5 CORANTES E PIGMENTOS COMO POLUENTES AMBIENTAIS	26
3.5.6 AZUL DE METILENO	28
4 MATERIAL E MÉTODOS	29
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO	29
4.2 COLETA E PREPARAÇÃO DOS RESÍDUOS	29
4.3 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES	30
4.4 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS	31
4.4.1 Determinação do Teor de Umidade do Bagaço de Malte	31
4.4.2 Determinação do Teor de Cinzas	31
4.5 Construção da Curva de Calibração para o Azul de Metileno	32
4.6 ENSAIO DE ADSORÇÃO NO EQUÍLBRIO	33
4.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
6 CONCLUSÃO	45
7 REFERÊNCIAS	46

RESUMO

A indústria têxtil produz grandes volumes de efluentes com substâncias químicas poluentes, como corantes. O tratamento desses contaminantes é essencial para minimizar seus impactos socioambientais. Uma alternativa promissora é o uso de resíduos agroindustriais, como o bagaço de malte, que é abundante e barato, como bioadsorvente para remoção de poluentes. Desta forma, o objetivo dessa pesquisa é explorar o potencial adsorvente do bagaço de malte em contaminantes. Foi utilizado bagaço de malte modificado com ácidos (HNO_3 e H_3PO_4) e a produção de carvão ativado a partir do bagaço de malte em pirólise para as temperaturas de 500, 600 e 700 °C para adsorção do corante azul de metilo (AM) em solução aquosa. O bagaço modificado, após preparação, foi testado em diferentes concentrações de AM e apresentou melhores resultados do que o bagaço não modificado, e também melhores resultados do que o tratamento com os carvões. Os melhores resultados foram especialmente o bagaço tratado com HNO_3 (BC@HN), que removeu mais de 70% do AM em concentrações mais elevadas além do alcance de 100% de remoção até $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de BM, enquanto os outros adsorventes não conseguiram atingir 80% de remoção. Isso se deve à formação de grupos hidroxila que interagem com o AM. Além disso, Na cinética de adsorção, observou-se que o BM@ HNO_3 alcançou um valor de capacidade de adsorção de $121,96 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ após 15 min, equivalente a 100% de eficiência. Isso evidencia uma boa capacidade de adsorção por parte dos adsorventes.

PALAVRAS-CHAVE: Tratamento de Efluentes; Contaminantes Ambientais; Azul de metileno; Adsorção molecular; Bagaço de malte; Cinética.

ABSTRACT

The textile industry produces large volumes of effluents containing polluting chemical substances, such as dyes. The treatment of these contaminants is essential to minimize their socio-environmental impacts. A promising alternative is the use of agro-industrial waste, such as malt bagasse, which is abundant and cheap, as a biosorbent to remove pollutants. Therefore, the objective of this research is to explore the adsorbent potential of malt bagasse on contaminants. Malt bagasse modified with acids (HNO_3 and H_3PO_4) and the production of activated carbon from malt bagasse in pyrolysis at temperatures of 500, 600 and 700 °C were used for adsorption of the methyl blue dye (AM) in aqueous solution. The modified bagasse, after preparation, was tested in different concentrations of AM and showed better results than the unmodified bagasse, and also better results than the treatment with coals. The best results were especially the bagasse treated with HNO_3 (BC@HN), which removed more than 70% of the AM at higher concentrations beyond the reach of 100% removal up to $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ of BM, while the other adsorbents were unable to achieve 80% removal. This is due to the formation of hydroxyl groups that interact with AM. Furthermore, in the adsorption kinetics, it was observed that BM@ HNO_3 reached an adsorption capacity value of $121.96 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ after 15 min, equivalent to 100% efficiency. This shows a good adsorption capacity on the part of the adsorbents

Keywords: Wastewater treatment; Environmental Contaminants; Methylene blue; Molecular adsorption; Malt pomace; Kinetics.

1 INTRODUÇÃO

A crescente preocupação na gestão sustentável de resíduos industriais está promovendo a busca por soluções inovadoras e ecologicamente conscientes para sua reutilização. Em resposta ao aumento da exigência das regulamentações ambientais, as empresas estão se esforçando para se adaptar e adotar métodos eficazes no tratamento de efluentes e resíduos, visando reduzir os impactos ambientais. Uma das alternativas promissoras é a fabricação de carvão ativo a partir de resíduos industriais, não só para reduzir o impacto ambiental desses resíduos, mas também para oferecer uma solução eficiente na remoção de contaminantes de diferentes meios. (RIBEIRO et al., 2014).

A utilização de carvão ativado para a adsorção de impurezas e contaminantes é amplamente conhecida como uma técnica eficiente e adaptável no tratamento de águas residuais e efluentes industriais (FOO et al., 2010). A estrutura porosa do carvão ativado é responsável pela adsorção de substâncias devido a uma extensa área de superfície que interage com as impurezas, possibilitando sua adsorção e eliminação efetiva da solução. Esta habilidade de absorção é especialmente valiosa na eliminação de uma vasta gama de contaminantes orgânicos e inorgânicos, abrangendo compostos químicos, corantes, metais pesados e substâncias nocivas (LARGITTE; PASQUIER, 2016)

No entanto, a aplicação da adsorção em escala comercial requer adsorventes disponíveis em grandes quantidades, cuja aplicação seja economicamente viável (RUTHVEN, 1984). Desta forma, O incentivo ao avanço das pesquisas sobre a aplicação de novos materiais adsorventes tem aumentado, a análise da literatura revela um aumento significativo na utilização de materiais substitutos que demonstrem eficiência elevada e custo reduzido, especialmente resíduos provenientes da atividade agrícola e industrial. (KADHOM et al., 2020). Essa abordagem não apenas permite a reutilização desses resíduos, mas também torna viável o tratamento de efluentes. (FONTANA et al., 2016).

Dentre estes resíduos, o bagaço de malte merece destaque por ser um resíduo da indústria cervejeira que representa aproximadamente 85% dos subprodutos gerados em seu processo (ALIYU; BALA, 2011). Este resíduo possui uma grande disponibilidade ao longo de todo o ano, além de representar baixo ou nenhum custo na sua aquisição. De acordo com o anuário da CERVBRAZIL (2022), o Brasil ocupa o terceiro lugar como maior produtor mundial de cerveja, com uma produção aproximada de 14,1 bilhões de litros por ano, o que implica em uma quantidade significativa desse resíduo sendo gerada, que pode representar um impasse ambiental se não tratado adequadamente.

Neste contexto, esta pesquisa propõe explorar o potencial adsorvente do bagaço do malte, resíduo da indústria cervejeira, sob diferentes condições na adsorção de contaminantes como uma alternativa viável e sustentável para o tratamento de efluentes e remediação ambiental. Serão discutidos os métodos de produção, as propriedades adsorventes do material obtido, e sua eficácia na remoção de contaminantes específicos, destacando sua relevância tanto do ponto de vista ambiental quanto econômico. Além disso, serão abordados as perspectivas futuras e os desafios a serem superados para a adoção em larga escala dessa tecnologia, visando contribuir para o avanço da pesquisa na área de tratamento de resíduos e proteção ambiental.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 BAGAÇO DE MALTE

Malte é definido como o produto obtido da germinação controlada de qualquer tipo de grão, quando não especificado, presume-se que seja feito de cevada. Em outros casos, o tipo de cereal maltado é adicionado ao nome do malte, como malte de milho, trigo, centeio, aveia, entre outros (AQUARONE, et. al. 1983).

O processo de obtenção de malte, conhecido como malteação, consiste em três fases: maceração, germinação e secagem. Na etapa de maceração, os grãos são imersos em tanques com água até atingirem a umidade necessária para iniciar a germinação. Em seguida, os grãos de cevada são colocados para germinar em compartimentos com condições controladas, como baixa exposição à luz e fluxo de ar úmido. Após aproximadamente três dias de germinação, o malte é secado. Posteriormente, passa por um processo de remoção da radícula (o início do broto) e é mantido com uma umidade entre 4% e 5%, estando pronto para ser comercializado (DRAGONE, 2007).

Ao chegar nas cervejarias, o malte passa por moagem e é encaminhado ao processo de mostura, onde é adicionado à água e submetido a diferentes temperaturas para ativar enzimas presentes no grão. Em seguida, ocorre a filtração para separar o mosto (parte líquida) da fração sólida, conhecida como bagaço de malte (DRAGONE, 2007).

O resíduo ou bagaço de malte é o principal subproduto do processo de fabricação de cerveja, sendo gerado durante a etapa de filtragem do mosto antes da fervura, composto pela parte sólida retida. Ele consiste principalmente em resíduos de casca e polpa do malte, além de outros ingredientes adicionados, como arroz, trigo e milho (CORDEIRO; EI-AOUAR; GUSMÃO, 2012).

O bagaço de malte representa 85% dos resíduos gerados durante a produção de cerveja. Trata-se de um material lignocelulósico, rico em fibras e proteínas, que geralmente contém 28% de lignina, 28% de hemicelulose e 17% de celulose (MELLO et al., 2013).

O bagaço do malte é composto principalmente pela casca do grão de cevada (quando apenas o malte de cevada é usado na produção de cerveja) e este resíduo é adquirido após o processo de elaboração do mosto cervejeiro. Ele representa a parte do resíduo que não é solúvel pelas enzimas responsáveis por quebrar as cadeias de

amido para a obtenção de açúcares fermentáveis pelas leveduras. Conforme HOUGH (1996), a cada 100 quilogramas de malte, obtém-se 60 quilogramas de bagaço úmido, os quais, após a secagem, reduzem-se em 15 quilogramas.

3.2 DESTINAÇÃO DO BAGAÇO DO MALTE

O interesse dos pesquisadores tem crescido significativamente na exploração de novas alternativas para o aproveitamento de resíduos sólidos provenientes de produtos orgânicos, uma vez que é observado nesses resíduos sólidos potenciais para outras aplicações que possam gerar mais benefícios a sociedade do que optar pela disposição final em aterros sanitários (ALIYU; BALA, 2011).

Devido à alta concentração de material orgânico e nitrogênio, uma aplicação direta do bagaço de malte é na agricultura. A técnica de compostagem, que envolve o uso do bagaço como adubo, alimentação de minhocários ou mesmo como substrato para o cultivo de cogumelos e outras plantas, é comumente empregada (AMELINCKX, 2015).

Normalmente, o bagaço de malte é utilizado como ração animal, devido à sua riqueza em nutrientes e ao baixo custo. Contudo, sua alta umidade (aproximadamente 77%) e à presença de açúcares fermentáveis, em sua composição torna o bagaço de malte altamente instável e suscetível à rápida deterioração devido à atividade microbiana dificulta o armazenamento e transporte. Por isso, estão sendo exploradas alternativas para o aproveitamento desse resíduo, como a secagem para prolongar sua vida útil e reduzir seu volume, visando seu uso posterior (KLAGENBOECH , 2012).

Com os avanços na biotecnologia, estão sendo exploradas novas possibilidades de utilização do bagaço de malte, incluindo seu potencial como um adsorvente promissor para diversos poluentes. O material pode passar por diferentes processos de tratamento, como magnetização (SAFARIK; HORSKA; SAARIKOVA, 2011), pirólise (GONÇALVES et al., 2014) ou até mesmo ser utilizado na produção de carvão ativado (VANDERHEYDEN et al., 2018).

3.3 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é conhecido por sua estrutura porosa e alta área superficial. Esses materiais carbonáceos, com alto teor de carbono, possuem uma forma microcristalina composta por heteroátomos, os quais passam por um processo de tratamento, chamado ativação, que possui como intuito aumentar sua área superficial. Após a ativação, o carvão desenvolve uma porosidade que se assemelha a uma rede de túneis ramificados em canais cada vez menores. Como resultado, o carvão ativado é amplamente utilizado como um adsorvente industrial eficaz, capaz de remover diversas moléculas com estabilidade térmica e química (RODRIGUEZ-REINOSO, 2006; CLAUDINO, 2003).

O carvão ativado é derivado de um material carbonáceo poroso com uma estrutura microcristalina não grafitica, que passa por um processo para aumentar sua porosidade interna. Recentemente, diversos estudos têm relatado a produção de carvão ativado a partir de diferentes tipos de resíduos, como sementes de frutas (SILVA, 2015), bagaço de cana-de-açúcar (ANDRADE et al., 2018), pneus (ROMBALDO, 2008), madeira (LIMA et al., 2018), cascas de coco (CAMBUM, 2009), entre outros.

Esses materiais são amplamente utilizados para adsorção de poluentes em fases gasosas e líquidas, como suporte para catalisadores, na purificação de vários compostos e no tratamento de efluentes. A capacidade de adsorção do carvão ativado é influenciada pela natureza do material precursor, pelo tamanho das partículas (grânulos ou pó) e pelo processo de produção escolhido. A qualidade dos carvões ativados é avaliada com base em suas propriedades físicas de adsorção e área superficial (CLAUDINO, 2003; BRUM, 2008).

O carvão ativado é conhecido por sua notável capacidade de adsorção molecular. Nessa interação, a substância que realiza a adsorção é denominada adsorvente, enquanto a substância adsorvida é chamada de adsorbato. Essa capacidade do carvão ativado se deve principalmente à sua estrutura física, que é caracterizada por uma porosidade bem definida. No entanto, não são apenas o tamanho e a distribuição dos poros que influenciam a adsorção. A superfície química do carvão ativado também desempenha um papel crucial, incluindo o tipo e a força das ligações dos grupos funcionais com os heteroátomos presentes no meio adsorvente. (AYGUN; YENISOY-KARAKAS; DUMAN, 2003).

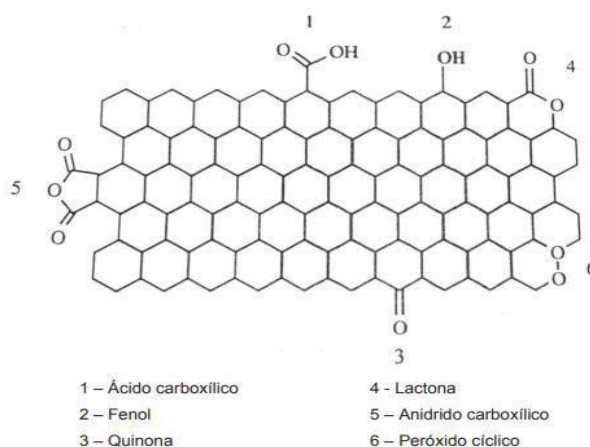
A modificação na carga elétrica dos grupos superficiais pode afetar a adsorção de um grupo determinado de moléculas. Esse efeito está relacionado a força eletrostática entre as cargas da superfície do carvão e do adsorbato, que é o material que sofrerá a adsorção. Quando o adsorbato possui uma carga elétrica igual à da superfície, ocorre repulsão, resultando em uma diminuição na adsorção. No entanto, se o adsorbato e a superfície do carvão ativado possuírem cargas opostas, a adsorção é aumentada (AYGUN; YENISOY-KARAKAS; DUMAN, 2003).

Além disso, a presença de grupos funcionais, como carboxil, fenol, lactonas, aldeídos, cetonas, quinonas, hidroquinonas e anidridos, determina a natureza ácida ou básica da superfície do carvão ativado (RAMÓN et al., 1999). Embora esses grupos estejam presentes em pequenas quantidades, eles afetam as propriedades superficiais, como acidez, polaridade, hidrofobicidade e carga da superfície.

A presença de grupos de oxigênio no adsorbato podem reduzir a capacidade de adsorção, já que a água é adsorvida por meio de ligações de pontes de hidrogênio, formando aglomerados que bloqueiam os poros. Por outro lado, a presença de óxidos na superfície, consistindo de grupos carbonila, pode aumentar a adsorção de adsorventes aromáticos, como fenol e naftaleno (ÇEÇEN; AKTAS, 2012).

O método de ativação tem um impacto direto na formação desses grupos superficiais. Os carvões ativados quimicamente possuem uma superfície porosa menos hidrofóbica devido à presença de cargas negativas, o que torna a superfície mais ácida. Por outro lado, o tratamento térmico resulta em uma redução desses grupos ácidos (ÇEÇEN; AKTAS, 2012). Uma representação simplificada destes principais grupos de superfície de oxigênio presentes no carvão ativado é apresentada na Figura 01.

Figura 01 - representação dos grupos funcionais encontrados na superfície de um carvão ativado.



Fonte: Adaptado de MARSH, HEINTZ E REINOSO (1997).

3.4 PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é produzido por meio da desidratação de matérias-primas, seguida pela etapa de carbonização e ativação (BHATNAGAR; SILLANPAA, 2010), sendo esta última considerada uma forma de pirólise mais lenta. A pirólise é um processo termoquímico utilizado para converter biomassa em biocombustíveis de alta densidade energética, como biocarvão, bio-óleo e gases não condensáveis. Quando realizada de maneira lenta, o principal produto obtido é o carvão (CARRIER et al., 2012). Durante a etapa de carbonização do precursor, ocorrem processos de preparação, como secagem e aquecimento, para remover subprodutos indesejáveis, como alcatrão, outros hidrocarbonetos, compostos voláteis e gases leves como: CO, H₂, CO₂ e CH₄. (GONÇALVES; NAKAMURA; VEIT, 2014). Ao final desta etapa, é obtida uma massa de carbono fixo e uma estrutura porosa inicial, que facilita a etapa subsequente de ativação. Esta etapa é de suma importância, pois materiais

carbonáceos com uma porosidade e área superficial inicialmente variando entre 10 e 15 m²·g⁻¹ podem atingir valores de área superficial acima de 800 m²·g⁻¹ após a ativação, devido à oxidação dos átomos de carbono (CLAUDINO, 2003).

Os métodos mais comuns de preparação do carvão ativado são a ativação física e química. Na ativação física, são utilizados tratamentos térmicos em temperaturas elevadas, empregando fluidos inertes por períodos prolongados. Já na ativação química, são utilizados agentes químicos para promover a ativação do material precursor durante a etapa de pirólise (FOO; HAMEDD, 2011).

O processo de ativação pode ser realizado antes ou depois da etapa de pirólise, envolvendo a submissão do material carbonizado a reações secundárias. Essas reações visam remover alguns componentes como alcatrão, creosoto, naftas, bem como, outros resíduos orgânicos que podem obstruir os poros (PEREIRA et al., 2008). Existem duas abordagens principais para ativar o carvão: ativação física e ativação química.

Na ativação física, o carvão é submetido à gaseificação com gases contendo oxigênio combinado, como H₂O e CO₂, ou uma mistura dos dois. Nesta reação são utilizadas temperaturas acima de 800 °C, dessa forma esses gases se tornam agentes oxidantes, formando uma estrutura de poro do tipo fenda, este método é mais adequado para a adsorção de gases (CLAUDINO, 2003; PEREIRA et al., 2008; CAMBUIM, 2009). Uma desvantagem deste tipo de ativação é o baixo rendimento e de uma heterogeneidade maior no produto final (KIM et al., 2001).

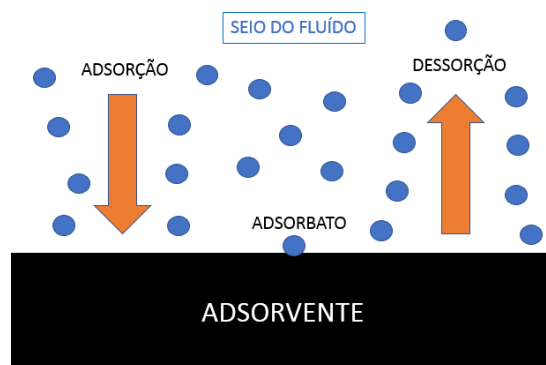
Já na ativação química, a matéria-prima é submetida previamente a uma solução concentrada de agente ativante que atua como uma impregnação no material e a temperaturas entre 400 e 900 °C (RAMOS et al., 2009). Os agentes ativantes mais comuns incluem H₃PO₄, HNO₃, ZnCl₂, KOH e K₂CO₃. Nesse método, o agente ativante atua desidratando o precursor ainda não carbonizado, resultando na degradação da celulose e outros componentes. A relação entre o peso do ativante e o peso do material seco é crucial, pois afeta a porosidade do produto final. O agente ativante, incorporado no interior das partículas do precursor, reage com os produtos da decomposição térmica, reduzindo a liberação de substâncias voláteis e inibindo a contração das partículas (CAMBUIM, 2009).

As principais vantagens da ativação química incluem um rendimento superior, temperaturas de ativação mais baixas (resultando em menores custos de energia), um tempo de ativação reduzido e geralmente uma porosidade mais precisa e definida. No entanto, suas desvantagens envolvem os custos dos agentes químicos e a necessidade de realizar uma lavagem adicional para remover completamente o agente químico. A otimização do processo de preparação é alcançada através do estudo do tempo de impregnação e da proporção de impregnação do agente químico (DIAS et al., 2007).

3.5 ADSORÇÃO EM CARVÃO ATIVADO

A adsorção de compostos orgânicos em carvão ativado é uma das tecnologias mais importantes utilizadas para tratamento de efluentes industriais, isso porque o processo de adsorção é uma operação de transferência de massa, no qual certos sólidos possuem a capacidade de concentrar em sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos, possibilitando a separação dos componentes destes fluidos. Este processo ocorre devido a diversas forças de interação existentes entre as moléculas no fluido e na superfície sólida (SILVA GUILARDUCI, 2006). A Figura 02 apresenta o processo de adsorção.

Figura 02 - Representação esquemática do processo de adsorção.



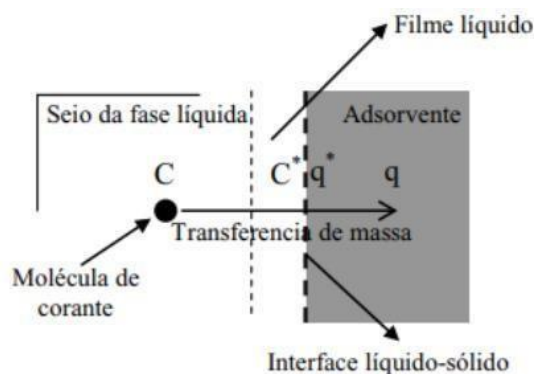
Fonte: o autor, 2024.

Geankóplis (1998) descreve o processo de adsorção de um ou mais componentes como uma separação físico-química, onde um fluxo de gás ou líquido percola um leito de partículas sólidas que adsorvem os componentes do fluido. Nesse sentido, temos a definição de adsorvente como um sólido que retém o soluto em sua

superfície por meio de forças físicas ou químicas, sendo a substância adsorvida denominada adsorvato.

Assim, ocorre uma transferência seletiva de componentes da fase fluida para a fase sólida, caracterizada por um fenômeno de separação que envolve transferência de massa, com principais mecanismos como a difusão do soluto do seio da fase fluida para a superfície do adsorvente (difusão no filme líquido estagnado), a adsorção do soluto na superfície do adsorvente e a difusão do soluto nos poros do adsorvente. (SCHIMMEL, 2008; BORBA ET AL., 2008). A Figura 03, representa de uma forma geral o processo de adsorção e os fatores envolvidos.

Figura 03 - representação esquemática da transferência de massa que acontece em um processo de adsorção.



Fonte: BORBA et al. 2008.

A partir da definição desses conceitos básicos, o processo de adsorção pode ser dividido em dois tipos: adsorção física e adsorção química. A adsorção física, também conhecida como fisissorção, ocorre quando as forças intermoleculares de atração entre as moléculas da fase fluida e a superfície sólida são mais fortes do que as forças entre as moléculas do próprio fluido (SCHIMMEL, 2008). Essas forças são principalmente de van der Waals e forças eletrostáticas entre as moléculas do adsorbato e os átomos da superfície do adsorvente (SUZUKI, 1989). A adsorção física por ser um processo completamente reversível, permite o reuso (regeneração) do adsorvente. Além disso, a adsorção física pode ocorrer em múltiplas camadas, sendo sempre um processo exotérmico que se caracteriza pela liberação de calor e por acontecer de uma forma espontânea, pois durante o processo acontece uma redução na energia livre superficial do sistema (SCHIMMEL, 2008).

Por outro lado, o processo de adsorção química, ou quimissorção, ocorre devido as forças químicas de interação entre o adsorvente e o adsorbat, nesse fenômeno, ocorrem ligações químicas entre as moléculas do adsorvente e do adsorbato, por conta da diferença de potencial entre as substâncias presentes no fluido e a superfície sólida, dessa forma ocorre uma transferência de elétrons entre eles. A quimissorção geralmente ocorre em uma única camada e, frequentemente, após a adsorção física. É um processo endotérmico, ou seja, gera calor em seu processo acarretando em aumento na temperatura no sistema, o que pode favorecer a adsorção, é um processo praticamente irreversível, o que indica um tipo de adsorção mais forte, neste processo é difícil o reuso do adsorvente (SCHIMMEL, 2008).

As principais características de cada tipo de adsorção são apresentadas resumidamente no quadro abaixo.

Quadro 1 - Principais características físicas e químicas envolvidas em um processo de adsorção

Adsorção física	Adsorção química
Forças eletrostáticas (Van der Waals)	Compartilhamento de elétrons (Ligação química)
Não específica	Específica e seletiva
Adsorção em multicamadas	Adsorção em monocamada
Adsorvente não é afetado	Adsorvente sofre alterações na superfície
Calor de adsorção inferior a 60kJ/mol	Calor de adsorção superior a 60kJ/mol
Capacidade de adsorção depende mais do adsorbato	Capacidade de adsorção dependente da interação adsorbato-adsorvente
Adsorção apreciável abaixo do ponto de ebulição do adsorbato	Adsorção pode ocorrer em altas temperaturas
Baixa energia de ativação	Alta energia de ativação
Reversível	Irreversível

FONTE: adaptado de TAMBOSI, 2008.

O uso do processo de adsorção no tratamento de efluentes oferece várias vantagens em comparação com outras operações unitárias. A adsorção em meio líquido, por exemplo, requer baixa energia e sua implementação e operação são relativamente simples. Além disso, há uma ampla gama de materiais que podem ser utilizados como adsorventes, os quais podem ser regenerados e reutilizados várias vezes, tornando o processo de adsorção econômico. A eficiência da adsorção é alta, pois ela é capaz de remover completamente o adsorvato da solução. No entanto, após a adsorção, pode ser necessária uma operação unitária adicional, como filtração, sedimentação ou centrifugação, para assegurar uma boa separação sólido-líquido. Outra desvantagem é o alto custo de produção do carvão ativado, que é o adsorvente mais comumente utilizado (BONILLA-PETRICIOLET ET AL., 2017).

3.5.1 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção, estuda a taxa na qual moléculas ou partículas se acumulam na superfície de um material sólido ou líquido. A partir dessa análise, é possível obter informações cruciais, como a taxa de adsorção, o tempo de equilíbrio e a eficiência do adsorvente. Por meio da montagem da curva cinética, é possível identificar os mecanismos de transferência de massa e as etapas limitantes do processo de adsorção, levando em conta fatores como a natureza das moléculas adsorventes, a temperatura, a pressão e as características da superfície do material adsorvente. Modelos cinéticos são empregados para descrever e prever essa dinâmica em diferentes sistemas. (BONILLA-PETRICIOLET ET AL., 2017).

A cinética de adsorção pode ser definida através da velocidade (ou taxa) relativa entre quatro etapas sucessivas que ocorrem na superfície de todo e qualquer material adsorvente, como mostrado na Figura abaixo (VALENCIA, 2007).

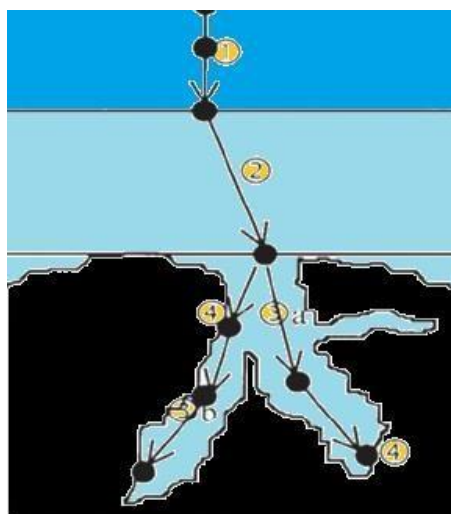
3.5.2 OS QUATRO PASSOS DA ADSORÇÃO

De acordo com VALENCIA (2007), a etapa de adsorção ocorre no sentido dessas quatro etapas:

- **Transporte no seio da solução:** Nesta fase, o material a ser adsorvido (adsorvato) se move através da solução líquida em direção à camada-limite ao redor da partícula sólida do adsorvente.
- **Transporte por difusão através da camada limite:** Ocorre o transporte do adsorvato por difusão através da camada limite até a entrada dos poros do adsorvente, conhecido como difusão externa.
- **Transporte do adsorvato através dos poros:** Envolve a transferência do adsorvato pelos poros da partícula, combinando difusão molecular através do líquido nos poros e difusão ao longo da superfície do adsorvente, direção difusão interna.
- **Adsorção:** Consiste na ligação do adsorvato em um site disponível do adsorvente, podendo envolver diferentes mecanismos como adsorção física, química, troca iônica, problemas ou complexação.

Os 04 passos são ilustrados de acordo com a Figura abaixo indicando o sentido da adsorção desde o início quando as moléculas ainda estão no seio do fluido, o transporte pelas camadas até o fim do processo que é caracterizado como a adsorção dentro dos poros do material.

Figura 04 – As quatro etapas do processo de adsorção



FONTE: ADAPTADO DE VALENCIA, 2007

3.5.3 DINÂMICA E OS MODELOS MATEMÁTICOS UTILIZADOS PARA EXPLICAR A CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A dinâmica da adsorção de um sistema determina o tempo de permanência do material adsorvido utilizando as dimensões do reator, dessa forma é possível prever a velocidade de adsorção de um determinado sistema, essas informações são fatores cruciais para entender como funciona o sistema de adsorção. As informações dinâmicas permitem avaliar as etapas que controlam a velocidade, a qual está diretamente ligada às interações entre o material adsorvido e o material adsorvente, à energia necessária para ativar o processo e ao efeito da temperatura. Assim, é viável descrever o tempo necessário para eliminar os contaminantes da solução, a quantidade a ser adsorvida e o tempo de permanência do material adsorvido na interface sólido-líquido (HEYLMANN, 2015; GAUTAM ET AL., 2014). Os modelos cinéticos são estabelecidos com base nos mecanismos que controlam o processo de adsorção: a reação química (quimissorção), o controle da difusão e o coeficiente de transferência de massa. O estudo da cinética é essencial para selecionar as melhores condições de operação para um processo em grande escala (YAGUB et al., 2014).

O estudo detalhado dessas etapas é crucial, pois a compreensão da cinética de adsorção permite o controle eficiente do processo. Diferentes modelos cinéticos são utilizados para ajustar os dados experimentais do processo de adsorção em relação ao tempo, proporcionando uma análise mais precisa e facilitando a otimização do sistema, dentre os diversos modelos cinéticos podem-se citar: o de pseudo-primeira ordem, o de pseudo-segunda ordem, o modelo de Elovich e o modelo de adsorção proposto por Avrami.

O modelo de pseudo-primeira ordem é fundamentada na analogia com a lei do resfriamento de Newton e presume que a adsorção ocorre como resultado de um gradiente de concentração entre a superfície do material adsorvente e a solução (HEYLMANN, 2015). No entanto, este modelo não é aplicável durante todo o período de contato no processo de adsorção, mostrando uma boa correlação geralmente após 30 minutos de contato entre as fases, o que é uma desvantagem (GAUTAM et al., 2014). O modelo pseudo-primeira ordem é descrita conforme a equação 02:

$$q_t = q_{e1}[1 - \exp(-k_1t)] \quad (2)$$

em que: q é a quantidade do adsorvato adsorvido pela quantidade de adsorvente em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; q_t é a quantidade de adsorvido em determinado tempo em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, k_1 é a constante de velocidade do modelo pseudo-primeira ordem em min^{-1} .

O modelo de pseudo-segunda ordem é mais indicado em processos envolvendo quimissorção do que o modelo de primeira ordem aparente, já que leva em conta a interação entre o material adsorvente e o material adsorvido devido às suas forças de valência. Porém, sua principal desvantagem é que ele é uma pseudo-cinética, o que implica em constantes de taxa específicas para cada variável do sistema, de modo que qualquer alteração no sistema resultará em mudanças em seus valores (GAUTAM et al., 2014).

O modelo pseudo segunda-ordem segue basicamente as mesmas premissas do modelo pseudo primeira-ordem, exceto que a adsorção é governada por uma taxa de equação de ordem n (LARGITTE; PASQUIER, 2016). O modelo é descrito a conforme a equação 03:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (3)$$

em que k_2 é a constante de velocidade para o modelo pseudo-segunda ordem em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

O modelo de Elovich é amplamente utilizado em processos de adsorção que estão relacionados à quimissorção em superfícies sólidas e onde a velocidade de adsorção diminui com o tempo devido à saturação da camada superficial (Heylmann, 2015). Ele postula que a adsorção ocorre apenas em sítios específicos e que não há interação entre os íons adsorvidos. Além disso, sugere que a energia de adsorção aumenta linearmente com a cobertura superficial. Dessa forma, o modelo assume a concentração do adsorvente como constante, assim, a adsorção por carvão ativado é equiparada a uma remoção regida por uma equação de taxa de ordem zero (LARGITTE; PASQUIER, 2016).

O modelo de adsorção proposto por Avrami tem se mostrado uma alternativa eficaz para analisar quantidades cinéticas de adsorção incomuns, especialmente quando a taxa de adsorção é muito lenta e envolve múltiplos mecanismos de adsorção, nesses casos, o estudo cinético é fundamental em qualquer processo de adsorção, pois permite identificar o tipo de adsorção, o percurso da reação, a capacidade de adsorção e a taxa de reação em um sistema de equilíbrio sólido-líquido (HORSFALL, 2006). Assim, a adsorção deve ser analisada utilizando a função

exponencial de Avrami, que é uma adaptação do modelo cinético de decomposição térmica descrito conforme a equação 05:

$$\alpha = 1 - \exp \{-k_{AV} (t)^n\} \quad (5)$$

onde “ α ” representa a fração de adsorção no tempo t , “ k_{AV} ” é a constante cinética de Avrami, e “ n ” é a constante relacionada ao mecanismo de adsorção. A forma linearizada da Equação de Avrami pode ser expressa da seguinte maneira: (CESTARI, 2003).

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = n \ln k_{AV} + n \ln t$$

3.5.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

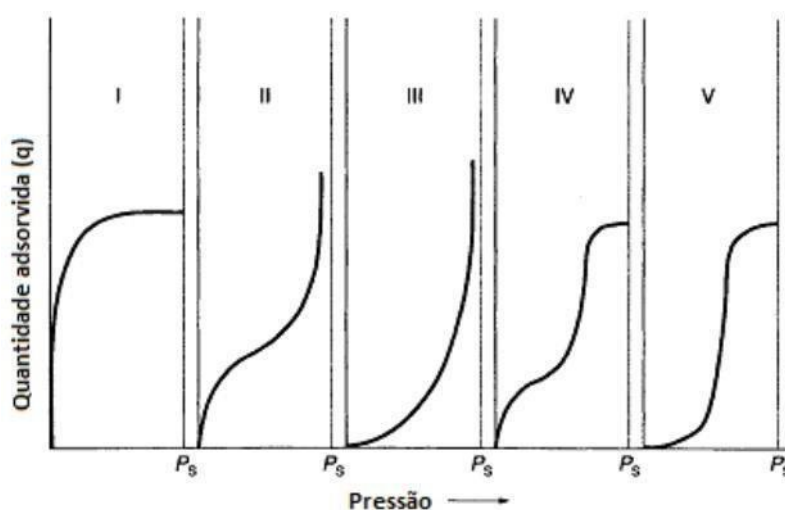
A relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração na superfície adsorvente, em uma dada temperatura, é descrita por meio das isotermas de adsorção. (GUERRA et al., 2007). Durante o processo de adsorção, ao longo do tempo, a espécie adsorvida tende a se desprender no fluido. Quantidades iguais desse componente estão sendo adsorvidas e desorvidas simultaneamente. Portanto, dessa forma as taxas de adsorção e desorção eventualmente tendem a alcançar um estado de equilíbrio da adsorção, no qual não são observadas mudanças na concentração de soluto na superfície sólida ou no fluido. Neste ponto de equilíbrio é possível tomar como verdade que o adsorvente já adsorveu o máximo possível do adsorbato. Configurando como o fim da reação. A posição de equilíbrio é característica do sistema como um todo, incluindo o adsorbato, o adsorvente, o solvente, a temperatura e o pH (FAUST; ALY, 1987).

As isotermas de adsorção são essenciais para descrever a interação adsorvente-adsorbato e otimizar o uso de adsorventes em um sistema. A partir delas, é possível determinar como o adsorbato será adsorvido, se a purificação desejada pode ser alcançada, qual a quantidade máxima a ser adsorvida e verificar a viabilidade econômica da purificação do fluido pelo adsorvente selecionado, dessa forma este gráfico fornece informações necessárias para correlacionar os dados teóricos e empíricos da isoterma, que auxilia na operação prática do processo (TAMBOSI, 2008; AYGUN; YENISOY-KARAKAS; DUMAN, 2003).

O formato da isoterma de adsorção fornece informações qualitativas sobre o processo de adsorção e a extensão da superfície coberta pelo adsorbato, podendo ser classificadas em cinco tipos básicos. Na Figura 5, é possível observar os formatos

dos cinco tipos, sendo os tipos I, II e IV os mais comuns (THOMAS; CRITTENDEN, 1998). A Figura 04 representa os tipos de isotermas de adsorção.

Figura 05 - Tipos de isotermas de adsorção e o seu comportamento em relação a adsorção do material utilizado no processo.

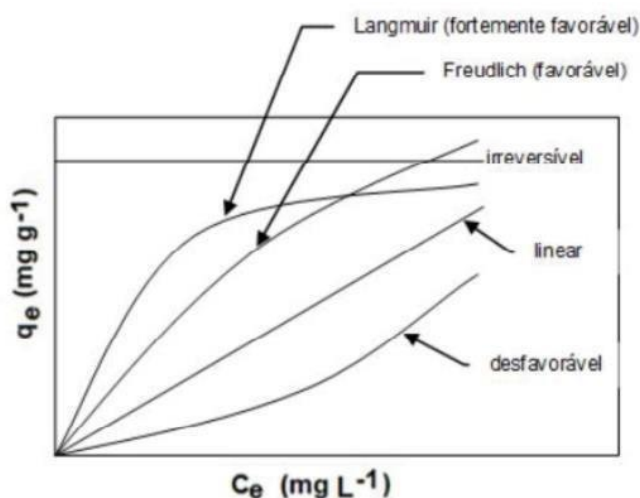


FONTE: Adaptado de (THOMAS; CRITTENDEN, 1998)

A isoterma do tipo I está relacionada a sistemas nos quais a adsorção não ocorre além da formação de uma monocamada (FAUST; ALY, 1987). A isoterma do tipo II não apresenta um limite de saturação; próximo ao primeiro ponto de inflexão, a primeira camada está praticamente completa, seguida pela formação de camadas sucessivas. A isoterma do tipo III mostra um aumento constante na capacidade de adsorção com o aumento da pressão relativa. A isoterma do tipo IV é semelhante à do tipo II, exceto que a adsorção termina perto de uma unidade de pressão relativa. A isoterma do tipo V é semelhante às do tipo III em baixas pressões relativas (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

Conforme delineado por ROYER (2008), as isotermas de adsorção são requisitos fundamentais para o projeto de sistemas de adsorção. São expressões matemáticas que descrevem a relação entre a quantidade de adsorvato (em mg) removida da fase líquida por unidade de massa do adsorvente (em g), a uma temperatura constante. Na Figura 05, são ilustrados os comportamentos característicos das isotermas em vários processos.

Figura 06 - Previsão modelo de isotermas de adsorção de acordo com a eficiência do processo de adsorção..



Fonte: OLIVEIRA, 2013.

Através das isotermas, se torna possível obter uma compreensão molecular do processo e, utilizando os parâmetros derivados dessa análise, comparar o comportamento de adsorção e antecipar a adsorção em outros sistemas. Há várias equações disponíveis para analisar os dados experimentais no equilíbrio de adsorção (ROYER, 2008).

A isoterma linear, que emerge da origem, indica que a quantidade adsorvida é diretamente proporcional à concentração do fluido. Isotermas com formato convexo ascendente são consideradas favoráveis, pois permitem a obtenção de grandes quantidades adsorvidas mesmo com baixas concentrações de soluto. Por outro lado, isotermas com formato côncavo indicam que são necessárias altas concentrações de fluido para alcançar baixas concentrações de adsorvato no sólido, tornando-as menos favoráveis. No caso limite das isotermas favoráveis, elas são consideradas irreversíveis, o que significa que a quantidade adsorvida é independente da concentração de adsorvato (MCCABE, 1998).

O modelo de Langmuir é o mais amplamente utilizado para analisar a adsorção molecular. Contudo, para que a aplicação deste modelo seja válida, o processo analisado deve cumprir certas condições específicas. Em primeiro lugar, o adsorvente deve ser homogêneo para garantir uma superfície de adsorção uniforme. Além disso, é essencial que o soluto e o solvente tenham áreas superficiais iguais para evitar distorções nos resultados. Também é importante que não haja interações

significativas entre as moléculas do soluto ou entre o soluto e o solvente, assegurando um comportamento uniforme tanto na superfície quanto no interior do adsorvente. Por último, o filme de adsorção deve ser molecular, significando que as moléculas do soluto devem se adsorver individualmente na superfície do adsorvente (BRAGA, 2001). A relação entre a concentração na fase fluida e na fase sólida para o modelo de Langmuir é expressa pela equação 1:

$$q = \frac{Q_m \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + b \cdot C_{eq}} \quad (1)$$

em que: C_{eq} representa a concentração de equilíbrio do componente na fase fluida ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); q é a concentração de equilíbrio do componente na fase sólida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); b representa a constante relacionada com o calor de adsorção ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$) e Q_m representa a capacidade máxima de adsorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$). Para determinar o modelo de Langmuir, foram consideradas algumas premissas fundamentais, conforme descrito por (THOMAS; CRITTENDEN, 1998) e (FAUST; ALY 1987):

- As moléculas são adsorvidas em sítios específicos na superfície do adsorvente e não podem migrar ao longo dela, permanecendo nos sítios até a dessorção;
- Cada sítio de adsorção é capaz de acomodar apenas uma molécula, formando uma monocamada;
- A área de cada sítio é uma quantidade fixa determinada exclusivamente pela geometria da superfície;
- A energia de adsorção é uniforme em todos os sítios, independente da cobertura da superfície, refletindo a ausência de interações laterais entre as moléculas de adsorbato;
- O processo de adsorção é reversível, permitindo a dessorção das moléculas adsorvidas quando as condições se alteram.

Essas considerações são essenciais para estabelecer as bases do modelo de Langmuir e são fundamentais para sua aplicação em sistemas de adsorção. Os sistemas de adsorção podem ser operados de diferentes maneiras, os modos mais utilizados são os regimes de batelada ou contínuo. Nos sistemas contínuos, são utilizadas colunas de leito fixo que funcionam através de ciclos de regeneração. Já os sistemas em batelada são geralmente aplicados em tanques de mistura. Portanto, a

elaboração de um modelo matemático para representar a dinâmica da adsorção exige um balanço de massa do sistema, onde equações que representem adequadamente os efeitos cinéticos, de equilíbrio e termodinâmicos devem ser incluídas (BORBA et al., 2008).

Em relação aos efeitos cinéticos, é possível determinar a velocidade do processo, os fatores que a influenciam e o tempo necessário para sua conclusão. Também é possível identificar as etapas que controlam a taxa de transferência de massa. Os modelos cinéticos mais comumente utilizados são os de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartículas (DOTTO et al., 2015).

3.5.5 CORANTES E PIGMENTOS COMO POLUENTES AMBIENTAIS

Os corantes e os pigmentos são moléculas amplamente utilizadas em diversas indústrias para conferir cor e apelo visual a produtos. No entanto, seu uso extensivo resulta em uma significativa produção de poluentes, impactando negativamente o meio ambiente. Essas substâncias são frequentemente descartadas inadequadamente em corpos d'água, causando poluição hídrica e afetando a vida aquática. Os corantes e os pigmentos são poluentes gerados pelas indústrias de alimentos, borracha, papel e celulose, cosméticos, farmacêutica, automotiva e têxtil. (BONILLA-PETRICIOLET ET AL., 2017).

Essas moléculas contêm um sistema de elétrons deslocado com ligações duplas conjugadas entre dois grupos: os cromóforos e os auxocromos. Os cromóforos são conjuntos de átomos responsáveis pela cor do pigmento, funcionando como receptores de elétrons. Em contrapartida, os auxocromos atuam como doadores de elétrons, capazes de intensificar a cor proporcionada pelos cromóforos, além de melhorar a solubilidade e a aderência dos pigmentos às fibras têxteis (ZILLE, 2005).

A maioria dos corantes consiste em moléculas orgânicas complexas que podem ser resistentes até mesmo à ação dos detergentes. A presença de corantes nos efluentes representa um problema ambiental significativo, pois são altamente visíveis, duráveis e tóxicos. Mesmo em quantidades mínimas, os corantes lançados nos ambientes aquáticos podem causar um declínio na biodiversidade e na qualidade da água. Isso porque, esses poluentes formam uma barreira que impede a penetração da luz solar, essencial para o processo fotossintético realizado pelas algas e plantas

aquáticas. Sem luz suficiente, a produção de oxigênio diminui, afetando toda a cadeia alimentar aquática. A redução na fotossíntese também compromete a remoção de dióxido de carbono da água, perturbando o equilíbrio químico e prejudicando a saúde dos ecossistemas aquáticos. (YAGUB et al., 2014).

Por possuírem uma origem sintética e apresentarem em sua composição química cadeias moleculares aromáticas complexas, os corantes se apresentam como substâncias não biodegradáveis no ambiente que podem permanecer estáveis em diversas condições. Além disso, possuem efeitos tóxicos diretos e indiretos sobre os seres humanos, pois estes contaminantes estão associados ao desenvolvimento de câncer, tumores, irritações cutâneas, alergias, defeitos congênitos e mutações genéticas (ESQUERDO et al., 2014; VAKILI et al., 2014).

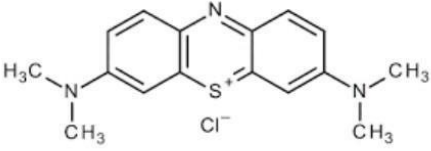
Os principais métodos utilizados para a remoção de cor, sejam físicos, químicos ou biológicos, baseiam-se na concentração do corante em lamas ou suportes sólidos, ou na destruição total da molécula do pigmento. Entre as técnicas utilizadas estão: filtração por membranas, degradação fotocatalítica, osmose reversa, coagulação/floculação, precipitação, flotação, troca iônica, eletrólise, redução química, e adsorção, entre outras (ESQUERDO et al., 2014).

Vale ressaltar que a adsorção, de forma geral, tem provado ser uma opção efetiva para o tratamento de fluidos poluídos com corantes (BONNILA-PATRICIOLET ET AL., 2017). Este método se mostrou eficaz, rápido e conveniente, não sendo afetado por contaminantes tóxicos. Além disso, a adsorção oferece um baixo custo inicial, gera subprodutos não tóxicos e envolve um projeto e operação simples da unidade de tratamento. Essas características tornam a adsorção uma alternativa viável e atraente para a remoção de corantes de efluentes industriais, contribuindo significativamente para a redução da poluição ambiental e a preservação dos recursos hídricos. (VAKILI et al., 2014).

3.5.6 AZUL DE METILENO

O azul de metileno (AM) é um corante catiônico com uma complexa estrutura aromática heterocíclica, amplamente empregado na coloração de materiais como algodão, madeira e seda. Este corante é especialmente apreciado por sua vibrante coloração azul e por sua capacidade de se fixar de maneira eficiente às fibras desses materiais. (DENG et al., 2011). A Figura 07 apresenta algumas informações do corante.

Figura 07 – Estrutura, fórmula química, massa molar e comprimento de onda do AM.

Parâmetro	Característica/Valor
Estrutura molecular	
Fórmula molecular	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl
Massa molar	319,85 g/mol
$\lambda_{\text{máx}}$	664 nm

Fonte: Adaptado de AHMED (2016).

O azul de metileno se destaca como uma substância modelo essencial para investigações de adsorção utilizando carvão ativado. Dada a sua ampla utilização em ensaios de adsorção, sua escolha como substância de referência é fundamentada na sua estrutura catiônica e complexa, que representa um desafio significativo para processos de remoção e tratamento de efluentes. No entanto, o diferencial deste trabalho reside na utilização de carvão ativado produzido a partir do bagaço do malte como adsorvente. Essa abordagem inovadora não só contribui para a valorização de resíduos agroindustriais, mas também oferece uma alternativa sustentável e eficaz para o tratamento de efluentes contaminados com azul de metileno.

A metodologia adotada neste estudo visa explorar as propriedades de adsorção do carvão ativado derivado do bagaço do malte, oferecendo insights valiosos para futuros desenvolvimentos em tecnologias de tratamento de água e efluentes industriais. Por meio dessas análises, buscamos não apenas compreender os mecanismos de adsorção envolvidos, mas também propor soluções inovadoras e ambientalmente conscientes para desafios relacionados à poluição por corantes.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

Este trabalho foi realizado com amostras de resíduo de bagaço de malte cedidas por uma cervejaria da região do vale do São Francisco, localizada em Petrolina-PE. O experimento foi conduzido no Departamento de Tecnologias e Ciências Sociais (DTCS), no laboratório de Biotecnologia microbiana (LBM) localizado na Universidade do Estado da Bahia (UNEB), na cidade de Juazeiro, Bahia.

4.2 COLETA E PREPARAÇÃO DOS RESÍDUOS

O bagaço de malte obtido foi lavado três vezes com água destilada, seguido de secagem em estufa a 70 °C por 72 h. O material seco foi triturado utilizando um moinho de facas da TECNAL, modelo TE-680. A granulometria desejada foi selecionada no equipamento, utilizando uma peneira com abertura de 2 mm. Em seguida, foi realizado um segundo peneiramento utilizando uma malha de 35 mesh/425 µm. (SOARES et al., 2014). A malha 35 mesh possui 35 fios por polegada linear. Cada furo da malha mede 425 micrômetros (µm) de diâmetro. Esse processo resultou na transformação do bagaço de malte em sua forma final, referida como BM indicado na figura abaixo (Figura 8).

Figura 08 - Bagaço de malte seco e peneirado In-Natura utilizando uma malha de 35 mesh/425 µm.



Fonte: o autor (2024)

4.3 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

4.3.1 Modificação Química do Bagaço de Malte com HNO_3 e H_3PO_4

O BM obtido da etapa anterior foi submetido a um processo de modificação química utilizando dois ácidos. Para os tratamentos com ácido nítrico e ácido fosfórico (HNO_3 e H_3PO_4), cerca de 1,0 g de BM foram dispersos em 500 mL de cada ácido na concentração de $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, mantido sob agitação a 100 rpm em temperatura ambiente (TA) durante 1 h, seguido de lavagem com água destilada em uma temperatura de cerca de 60°C até a neutralização do pH entre 6,0 e 7,0. Após isso, o BM foi submetido a uma secagem (70°C) por 24 h. Os adsorventes foram nomeados: BM@HNO_3 e $\text{BM@H}_3\text{PO}_4$, para os tratamentos com HNO_3 e H_3PO_4 , respectivamente.

4.3.2 Síntese do Carvão Ativado a partir do Bagaço de Malte

Para a síntese dos carvões ativados, aproximadamente 1,0 g foram colocados em um cadinho de porcelana com tampa, com o intuito de minimizar a exposição ao oxigênio e levado para um forno mufla (Quimis Q318M) para o processo de pirólise. Três temperaturas de pirólise foram estudadas: 500°C , 600°C e 700°C . O tempo de pirólise foi de 2 h, iniciando a contagem a partir do momento em que a mufla atingiu a temperatura necessária. Após cada ciclo de pirólise, o carvão resultante foi macerado, e em seguida lavado com uma solução de HCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ para remoção de bio-óleo, e lavagem com água morna (50°C) até pH neutro e seco em estufa (12 h em 100°C). O material final foi designado de CM500, CM600 e CM700, para as temperaturas de pirólise 500, 600 e 700°C , respectivamente, sendo armazenados em potes de vidro devidamente identificados (Figura 9).

Figura 09: Carvões produzidos a partir do bagaço do malte, em pirólise a 500, 600 e 700°C



Fonte: o autor (2024)

4.4 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

4.4.1 Determinação do Teor de Umidade do Bagaço de Malte

Foi utilizado o método Secagem direta em estufa a 105 °C proposto por Adolfo Lutz (2008), para a determinação do teor de Umidade do bagaço do malte. Nesse procedimento, um cadinho de porcelana, dotado de tampa, foi submetido a um processo de calcinação em mufla a uma temperatura de 105 °C ao longo de 1 hora, para retirar a umidade presente no material, que seguiu para um resfriamento em um dessecador e posterior pesagem em balança analítica. Após isso uma amostra com aproximadamente 5,0 g de biomassa foi desidratada em uma estufa a 105 °C, permanecendo nessa temperatura por 3 h, antes de ser resfriada no dessecador.

Após essa etapa, a massa foi medida e o teor de umidade calculado conforme descrito na equação 04.

$$U(\%) = \frac{MCAI - MCAF}{MCAI - MC} \times 100 \quad (4)$$

em que: U (%): teor de umidade (%); MC: massa do cadinho em gramas (g); MCAI: massa do cadinho com a amostra inicial, em gramas (g); MCAF: massa do cadinho com a amostra final, em gramas (g).

4.4.2 Determinação do Teor de Cinzas

As amostras previamente desidratadas a 105 °C, foram transferidas para uma mufla preaquecida a 600 °C. Neste momento, as amostras foram introduzidas na mufla com o cadinho destampado para que após o processo de pirólise as cinzas fossem obtidas e mantidas nessa temperatura por um período de 3 h, seguindo o procedimento delineado no método ASTM E1755. Em seguida, essas amostras foram pesadas para determinar a quantidade de resíduo remanescente. Esse ciclo de aquecimento e pesagem foi repetido até que a massa atingisse um estado constante. Usando os valores obtidos nesse processo, o teor de cinzas foi calculado de acordo com a equação 5, conforme indicado no estudo de (SOARES et al., 2014).

$$\text{Teor Cinzas (\%)} = \frac{RM}{RI} \times 100 \quad (5)$$

em que: teor de cinzas (%): teor de cinzas da amostra, em porcentagem (%); RM: massa residual da calcinação, em gramas (g); RI: massa inicial da biomassa, em gramas (g).

4.4.3 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X das amostras de bagaço de malte, bagaços modificados (@) e os carvões ativados, foram realizadas no laboratório multiusuário de caracterização e desenvolvimento de materiais (LaMDeM) da Universidade Federal do Vale do São Francisco (UNIVASF) utilizando um Difratorômetro de raio X Rigaku Miniflex (Ringku Corporation, Tokyo, Japan.). A radiação empregada foi $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54060 \text{ \AA}$), operando na voltagem a 40 de 40 kV e corrente de 15 mA. As amostras foram acomodadas em um compartimento de vidro e introduzidas no equipamento, sendo então avaliadas em uma varredura contínua na faixa angular de 2θ de 10° a 80° , com velocidade de varredura de $0,02^\circ$ em temperatura ambiente de acordo com o método delineado por Lima (2014).

4.5 Construção da Curva de Calibração para o Azul de Metileno

As concentrações foram selecionadas de forma a manter a faixa linear de relação entre a absorvância e a concentração do AM, em apoio à lei de Lambert-Beer. Para elaborar a curva analítica, foram realizadas triplicatas de cada solução diluída, obtendo a média da absorvância. As concentrações registradas na Figura 10 foram empregadas para construir a curva analítica nas concentrações de: 0; 1; 2,5; 5 e $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ respectivamente como na figura 10 abaixo.

Figura 10 - Soluções utilizadas para construção da curva analítica e análise de adsorção nas concentrações de 1; 2,5; 5; e $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.



Fonte: o autor (2024)

4.6 ENSAIO DE ADSORÇÃO NO EQUÍLBRIO

Os ensaios de adsorção com diferentes concentrações de corante visam avaliar a capacidade do adsorvente em adsorver um determinado adsorvato (a menor quantidade de adsorvente necessária para atingir a máxima eficiência). Foi estabelecida uma quantidade de 0,05 g utilizada em todos os ensaios tanto no controle quanto nos ensaios com o carvão do malte (CM). Estes foram submetidos em contato com 50 mL de uma solução contendo diferentes concentrações do azul de metileno (AM) respectivamente 10, 50, 100, 150 e 200 mg·L⁻¹. Essas misturas foram agitadas em um agitador magnético a 30 °C e 100 rpm por 24 h. Após o período de agitação, as amostras foram filtradas e analisadas no espectrofotômetro UV-Vis (Kazuaki IL-226) para determinar a absorbância média no equilíbrio. A partir do valor de absorbância, no comprimento de onda $\lambda = 665$ nm, calculou-se a concentração final de AM na solução após o teste, utilizando a equação da reta obtida na curva analítica e determinou-se a capacidade de adsorção dos carvões de acordo com a equação 06:

$$q_{eq} = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (6)$$

4.7 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Após a definição da concentração que teve a maior porcentagem de remoção, realizou-se o ensaio cinético no intervalo de 0-180 min. Cerca de 50 mg dos carvões foram disperso em 50 mL da solução de AM (com a maior remoção) em um agitador a 100 rpm e temperatura ambiente (25 °C). As amostras foram retiradas uma a uma durante os intervalos de 5, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 e 180 min, filtradas e lidas em espectrofotômetro UV-Vis (Kazuaki IL-226) no comprimento de onda $\lambda = 665$ nm.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO BAGAÇO DO MALTE

As características físico-químicas do bagaço de malte revelam um nível de umidade de 10,314% e um teor de cinzas de 6,933%. A presença de um baixo teor cinzas é particularmente relevante, pois influencia na interação entre a superfície carbonosa e as moléculas do adsorvato, exercendo um impacto significativo nos processos de adsorção, um teor de cinzas reduzido sugere que o resíduo apresenta potencial promissor como precursor na fabricação de carvão ativado. (SILVESTRES; ALBERO, 2001).

O bagaço de malte analisado neste estudo apresentou um teor de cinzas em torno de 6,933%, alinhado com os resultados encontrados em outras pesquisas sobre o mesmo material, como o de GONÇALVES, NAKAMURA e VEIT (2014), que reportou um teor de 3,95%. É possível comparar com a faixa de 1,0% a 5,6% observada para outros materiais precursores, sendo assim o teor de cinzas do bagaço de malte utilizado neste estudo demonstra estar próximo dessa faixa. Essa característica sugere que o bagaço de malte possui propriedades desejáveis para ser utilizado como adsorvente eficiente. É importante ressaltar que esses valores percentuais podem variar de acordo com diversos fatores, como a safra, as condições de cultivo e a variedade específica de malte empregada. Essa variação destaca a importância de considerar o contexto específico de produção ao interpretar os resultados de teor de cinzas.

5.2 SÍNTESE DO CARVÃO A PARTIR DO BAGAÇO DO MALTE

No decorrer da síntese do carvão ativado, a fase de pirólise ocasionou uma considerável redução de massa em comparação com a quantidade inicial de resíduo de malte. Durante esse estágio, ocorre a libertação de água ou outras impurezas que estavam retidas no sólido, além de uma perda de massa mais substancial devido à decomposição da hemicelulose e da celulose (TOMCZAK et al., 2007). Essa decomposição resulta na produção de subprodutos como cinzas, gases voláteis e óleo, o que, por sua vez, demanda procedimentos de lavagem para purificar os poros do material. As informações sobre os rendimentos e as condições de fabricação são detalhadamente apresentadas na Tabela 01.

Tabela 01 - Rendimentos dos carvões sintetizados a partir do bagaço de malte e submetidos à pirolise.

Carvões		Tempo	/
Temperatura / °C		Rendimento	
CM500	500	3h	38,80%
CM600	600	3h	30,31%
CM700	700	3h	30,02%

Conforme observado por PARETO (2018), a temperatura de ativação desempenha um papel crucial no rendimento, pois, à medida que ela aumenta, a gaseificação se intensifica, resultando em uma maior liberação de material volátil e, conseqüentemente, em uma redução no rendimento, como evidenciado experimentalmente neste estudo pela diminuição da massa à medida que a temperatura se eleva.

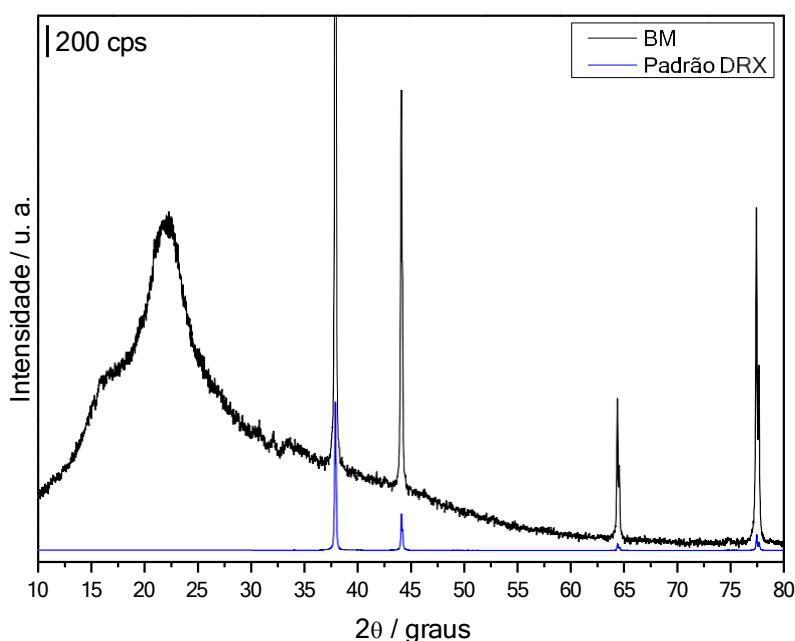
5.3 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DOS ADSORVENTES

Em materiais amorfos como o bagaço de malte, os padrões de difração de raios-X não produzem picos estreitos típicos de materiais cristalinos. Em vez disso, apresentam pontos mais largos devido ao arranjo irregular dos átomos, como ilustrado na Figura 12.

O difratograma mostra a presença de planos característicos de materiais lignocelulósicos. Os componentes principais do bagaço de malte incluem celulose (16-21%), hemicelulose (15-29%), lignina (19-28%) e proteínas (24-39%) (Santos et al., 2015). Tanto a lignina quanto a hemicelulose são macromoléculas amorfas, enquanto a celulose, um biopolímero de cadeia longa, é distribuída aleatoriamente e tende a formar pontes de hidrogênio (LIMA et al., 2013).

A análise de difração de raios-X do bagaço de malte, indicado na figura abaixo (Figura 6) revelou um pico de banda larga em $22,5 = 20^\circ$, que pode ser associado à estrutura da celulose nativa (Nishino; Matsuda e Hirao, 2004). Este pico é comum em várias biomassas lignocelulósicas (BALOGUN; SOTOUDEHNIKARANI E MCDONALD, 2017; PAIXÃO ET AL., 2017; SANTOS ET AL., 2015).

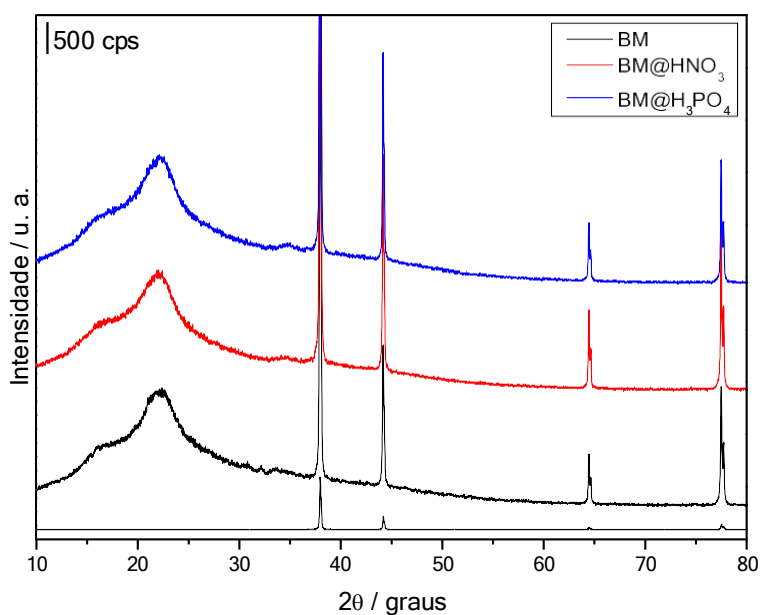
Figura 11 - Difração de raios X para o bagaço de malte In-Natura.



Para o bagaço de malte modificado com os ácidos HNO₃ e H₃PO₄, indicado abaixo, na Figura 12 visualmente não foi observado diferenças entre os seus planos, mantendo os mesmos picos de banda larga, sendo possível observar no difratograma a presença dos mesmos planos característicos de materiais lignocelulósicos, o que indica que sua face física estrutural não apresentou diferença significativa.

O difratograma confirma a natureza amorfa do bagaço de malte, provavelmente devido ao seu alto teor de proteínas, que possuem uma estrutura complexa. A natureza amorfa do material adsorvente facilita o processo de adsorção, pois permite que o adsorvato penetre mais facilmente na superfície do adsorvente (ARAUJO et al., 2013). Dessa forma, pode-se concluir que o bagaço de malte é potencialmente eficiente em processos de adsorção.

Figura 12 - Difração de raios X para o bagaço de malte de malte modificado (BM@HNO₃ e BM@H₃PO₄) @ indica modificação química.



5.4 ENSAIOS DE REMOÇÃO DO AZUL DE METILENO

Os resultados de adsorção dos bagaços de malte modificados são apresentados na Figura 13 e 14.

Figura 13 – Isotermas de adsorção no equilíbrio para o bagaço de malte (BM) e o bagaço modificado (BM@ H₃PO₄ e BM@ HNO₃). Condições: temperatura: 25±2 °C; tempo: 24 h; m_{ads}: 50 mg; V_{AM}: 50 mL.

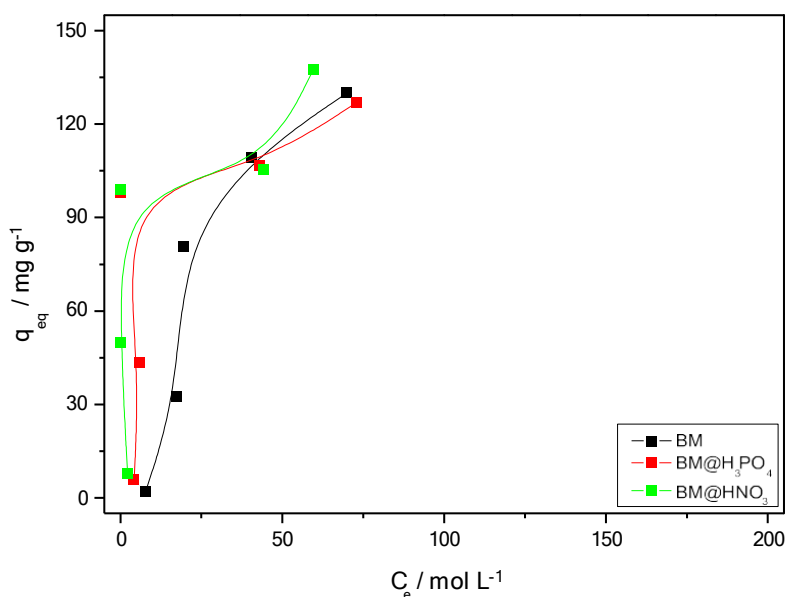
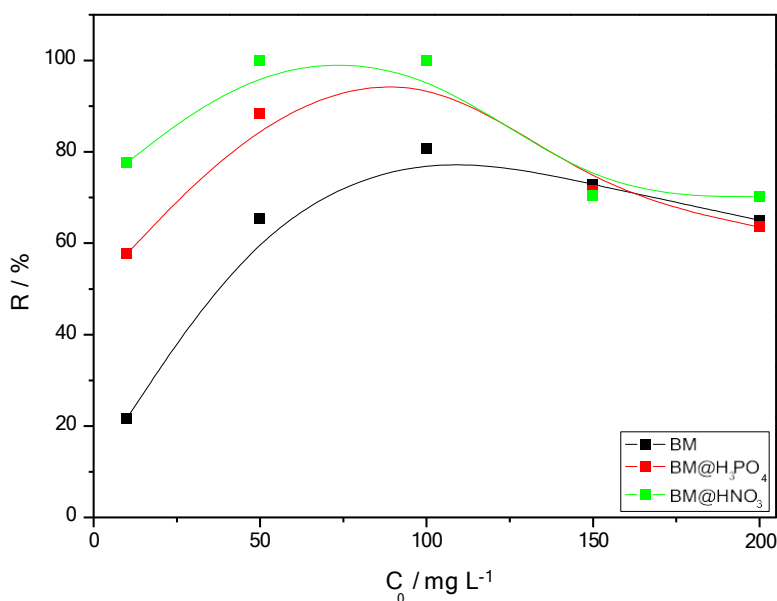


Figura 14 – Remoção do azul de metileno (AM) nas concentrações: 10, 50, 100, 150 e 250 mg L⁻¹ para os adsorventes BM, BM@H₃PO₄ e BM@HNO₃. Condições: temperatura: 25±2 °C; tempo: 24 h; m_{ads}: 50 mg; V_{AM}: 50 mL.



O bagaço de malte exibiu uma habilidade de adsorção (q_{eq}), especialmente o BM@HNO₃, destacando-se por sua capacidade de remover mais de 70% de AM em concentrações mais elevadas. Esse adsorvente foi selecionado para o ensaio de adsorção. Esse destaque é evidenciado pelo alcance de 100% de remoção até 100 mg·L⁻¹ de BM, enquanto os outros adsorventes não conseguiram atingir 80% de remoção. Esse desempenho diferenciado pode estar associado à formação de complexos oxigenados na superfície dos carvões submetidos a tratamentos ácidos, como mencionado por BARRO (2001), sugerindo possíveis processos de desobstrução ou formação de poros, já que a capacidade de adsorção de um carvão ativado está intimamente ligada à sua área superficial. Uma hipótese plausível é que o HNO₃ tenha estimulado a formação de grupos hidroxila (R-OH) na superfície do BM, os quais interagem através de ligações de hidrogênio com o AM, contribuindo para o aumento da capacidade de adsorção (q_{eq}). A eficácia aumentada na adsorção dos bagaços modificados sugere que a ativação com agentes desidratantes promoveu modificações estruturais que resultaram na ampliação da porosidade do adsorvente e possivelmente no aumento do diâmetro dos poros. Isso facilita a remoção de moléculas maiores, como as do azul de metileno.

Na cinética adsorção, observou-se que o BC@HNO₃ alcançou um valor de capacidade de adsorção de 121,96 mg·g⁻¹ após 15 min, equivalente a 100% de eficiência quando comparado ao tempo de 24 h. Isso evidencia uma capacidade de adsorção significativa por parte dos adsorventes.

Para os carvões ativados preparados em diferentes temperaturas, os resultados são apresentados nas Figuras 15 e 16.

Figura 15 - Isotermas de adsorção no equilíbrio para o bagaço de malte (BM) e os carvões ativados sintetizados (CA500, CA600 e CA700). Condições: temperatura: 25 ± 2 °C; tempo: 24 h; m_{ads}: 50 mg; V_{AM}: 50 mL.

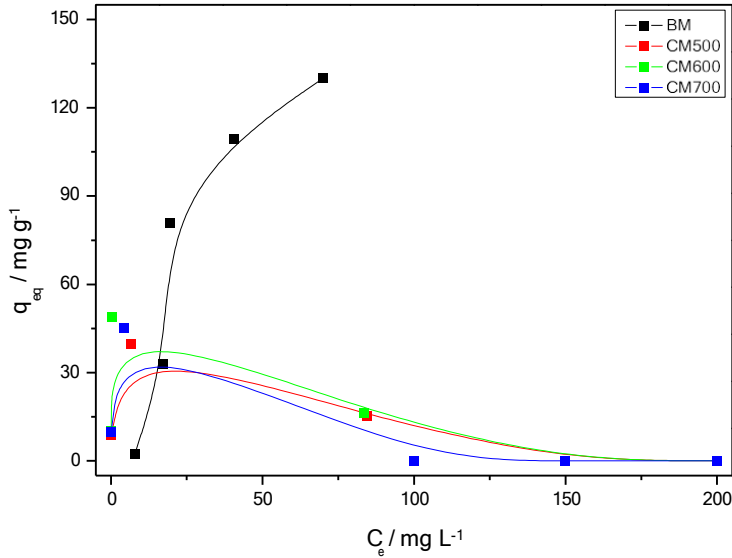
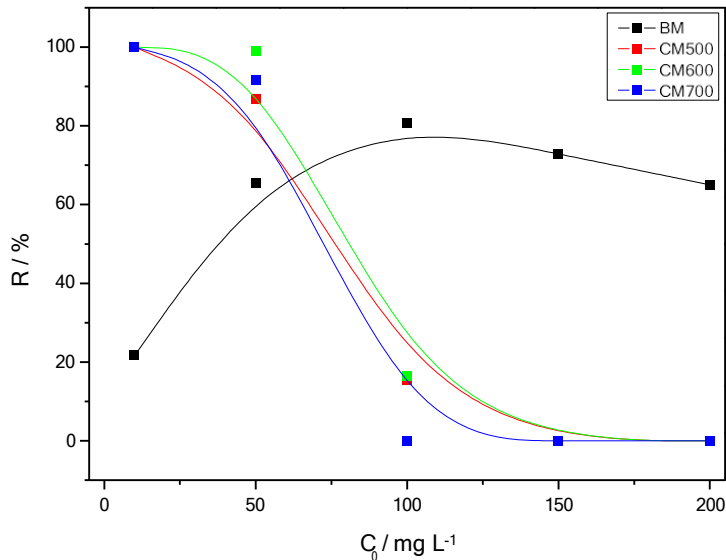


Figura 16 - Remoção do azul de metileno (AM) nas concentrações: 10, 50, 100, 150 e 250 mg L⁻¹ para os adsorventes BM, CA500, CA600 e CA700. Condições: temperatura: 25 ± 2 °C; tempo: 24 h; m_{ads}: 50 mg; V_{AM}: 50 mL.



Nos carvões, observou-se uma maior eficácia na remoção de azul de metileno em concentrações mais baixas, alcançando uma adsorção máxima de 100% para uma concentração de 50 mg·L⁻¹. Isso sugere que o biocarvão possui a capacidade de adsorver moléculas de grande porte. Este comportamento pode ser explicado pela

relação entre os sítios ativos do adsorvente e do adsorbato, os quais se saturam mais rapidamente em concentrações mais altas.

O adsorvente CM600 demonstrou uma capacidade de adsorção superior em comparação com o CM500 e CM700, possivelmente devido aos tratamentos aplicados. Assim, compreende-se que esses tratamentos exercem uma influência significativa na eficiência da remoção de azul de metileno. Esta influência da temperatura de pirólise e da razão de impregnação no rendimento da produção de carvão ativado fica evidente ao compararmos a representação dos resultados para rendimento médio com a resposta de remoção de azul de metileno. Percebe-se que o aumento da temperatura de ativação resulta na redução das duas variáveis resposta (rendimento e remoção de azul de metileno). Por outro lado, a razão de impregnação possui influências distintas, já que seu aumento leva à redução do rendimento e ao aumento na remoção do corante.

Adicionalmente, a necessidade de medir a área superficial do carvão ativado seria importante para entender por que a temperatura de 600 °C resultou no carvão com a melhor capacidade de adsorção. A área superficial é um parâmetro fundamental que influencia diretamente a capacidade de adsorção, uma vez que uma maior área superficial proporciona mais sítios ativos disponíveis para a interação com o adsorbato. A temperatura de 600 °C pode ter promovido a formação de uma estrutura porosa mais desenvolvida e otimizada, aumentando significativamente a área superficial e, conseqüentemente, a eficiência do carvão ativado em adsorver contaminantes.

Quando a concentração do soluto na fase líquida (C_e) alcança um valor constante devido à migração de íons do meio aquoso para a superfície do adsorvente, o equilíbrio de adsorção é atingido. Neste estágio, é possível determinar a capacidade de adsorção do adsorvente (q_{eq}), este comportamento confere aos carvões a propriedade de troca de cátions e favorece a adsorção de compostos aniônicos (Boehm, 1994).

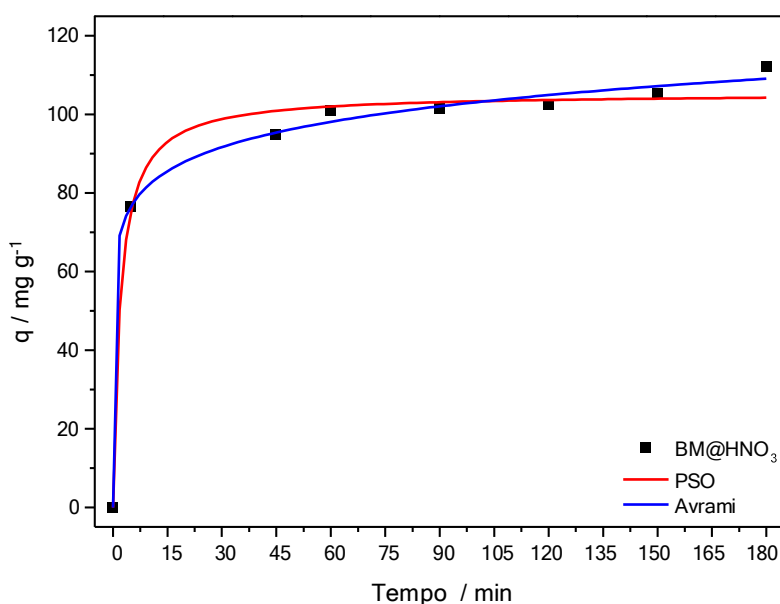
5.5 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

As cinéticas de adsorção para as duas classes de materiais: um bagaço de malte modificado: BM@HNO₃; um carvão ativado produzido pela pirólise do bagaço de malte em 600 °C (CM600), são apresentados nas Figuras 17 e 18.

A isoterma de adsorção do BM@HNO₃ indica que a adsorção é forte, caracterizando-se como quimissorção. Isso sugere que a interação entre o adsorvato e o adsorvente é muito mais forte do que no caso de fisissorção. Na quimissorção, ocorre uma ligação química entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma adsorção mais específica e geralmente irreversível.

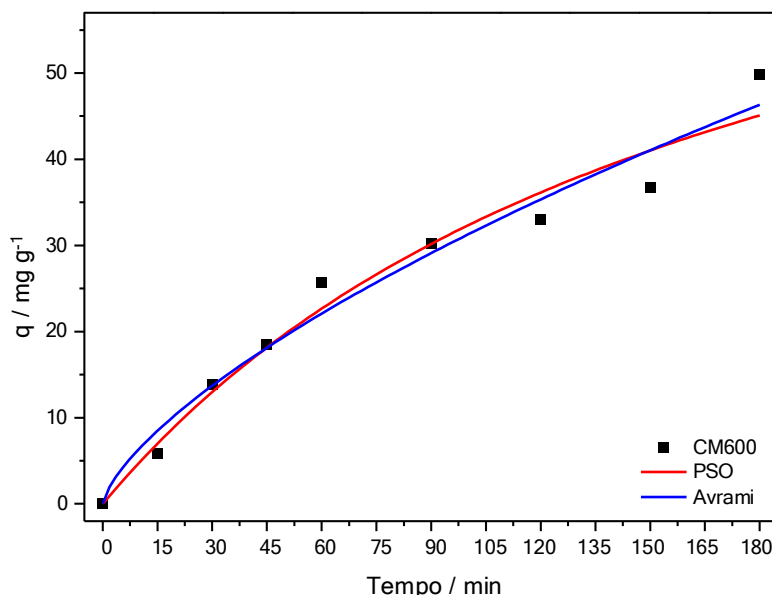
De acordo com Souza (2021) A razão provável para essa adsorção mais forte pode ser a presença de mais grupos oxigenados na superfície do BM@HNO₃. Esses grupos funcionais oxigenados podem proporcionar locais ativos adicionais para a adsorção, aumentando a afinidade do adsorvente pelo adsorvato. Como resultado, a isoterma reflete essa forte interação, possivelmente mostrando uma maior capacidade de adsorção e uma maior energia de adsorção, em comparação com a isoterma de um material com menos grupos oxigenados ou com interações de fisissorção. A presença de mais grupos oxigenados na superfície do BM@HNO₃ facilita a formação de ligações químicas com o adsorvato, resultando em uma adsorção mais forte e eficiente.

Figura 17 - Cinética de adsorção para o BM@HNO₃. Condições: Concentração AM: 50 mg·L⁻¹; Temperatura: 25 °C; Massa de adsorvente: 50 mg; Volume AM: 50 mL.



Para o CM600, observa-se características típicas de adsorção fraca, também conhecida como fisissorção, sugerindo que a interação entre o adsorvato (a substância sendo adsorvida) e o adsorvente (o material que está adsorvendo) não é muito forte. Em outras palavras, o adsorvato é facilmente removido da superfície do adsorvente, o que pode ter implicações na eficácia do processo de adsorção em termos de capacidade de adsorção e eficiência. Este resultado pode ser interpretado considerando os parâmetros da isoterma, como a inclinação da curva e o ponto de saturação, para entender melhor a natureza da adsorção nesse sistema específico.

Figura 18 – Cinética de adsorção para o CA600. Condições: Concentração AM: 50 mg·L⁻¹; Temperatura: 25 °C; Massa de adsorvente: 50 mg; Volume AM: 50 mL.



As duas isotermas foram modeladas a partir dos modelos cinéticos de Pseudo-Segunda Ordem e Avrami, conforme apresentado na Tabela 2

O modelo de pseudo-segunda ordem sugere que a etapa determinante do processo é a quimissorção, envolvendo forças de valência durante a transferência e compartilhamento de elétrons entre as moléculas do material adsorvido e os grupos funcionais na superfície do material adsorvente (AHMED, 2016). Este modelo incorpora tanto os efeitos externos quanto os internos da transferência de massa na mesma equação.

Embora os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem sejam os mais comumente utilizados nos estudos de cinética de adsorção, ainda há necessidade de explorar melhor a determinação de certos parâmetros cinéticos. Isso inclui as possíveis variações nas taxas de adsorção em função da concentração inicial do adsorvato e do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, assim como a determinação de modelos cinéticos de ordem fracionária.

Por essa razão, este trabalho empregou uma equação cinética alternativa de ordem fracionária. De acordo com LOPES et al. (2003) e colaboradores, a função exponencial de Avrami é usada para explicar a cinética de decomposição térmica, que envolve o processo de adsorção e as mudanças na ordem de adsorção em relação ao tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, conforme resultados demonstrados para o modelo Pseudo- segunda ordem e de Avrami na Tabela 2 abaixo:

Tabela 02 - Parâmetros cinéticos dos modelos de Pseudo-Primeira Ordem e Avrami para os adsorventes BM@HNO₃ e CM600.

Pseudo-Segunda Ordem	BM @HNO₃	CM600
Q _e	105,4354	89,1939
k _S	4,7600·10 ⁻³	6,3679·10 ⁻⁵
R ²	0,98646	0,96383
Avrami	BM @HNO₃	CM600
Q _e	373,34328	428,0683
k _A	4,9680·10 ⁻⁷	2,5359·10 ⁻⁴
N _a	0,11394	0,7020
R ²	0,99586	0,96095

6. CONCLUSÃO

Este estudo oferece insights valiosos para a seleção de adsorventes eficazes no tratamento de efluentes contaminados, com pigmentos como o azul de metileno. O bagaço de malte mostrou-se um excelente precursor para a produção de carvão ativado, podendo ser utilizado como adsorvente na remoção de poluentes ambientais.

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que o bagaço de malte tratado com HNO_3 é especialmente eficaz na remoção de contaminantes presentes em elevadas concentrações, beneficiando-se das modificações estruturais promovidas pelo ácido. Por outro lado, o biocarvão produzido a $600\text{ }^\circ\text{C}$ demonstrou melhor desempenho na remoção de contaminantes em concentrações mais baixas, devido à sua estrutura otimizada após a pirólise.. Essas descobertas são fundamentais para a otimização de processos de remoção de corantes industriais, orientando decisões estratégicas em futuros ensaios e tratamentos de efluentes.

Assim, conclui-se que o aproveitamento do bagaço de malte, um resíduo sem valor agregado da indústria cervejeira, como bioadsorvente, se revelou promissor, não apenas por seus resultados satisfatórios e baixo custo, mas também por sua capacidade de mitigar impactos ambientais. Portanto, considerando o potencial adsorptivo demonstrado na remoção do corante azul de metileno de efluentes sintéticos, novos estudos explorando diferentes tratamentos dessa biomassa como adsorvente são fundamentais para avançar nas soluções sustentáveis no tratamento de efluentes industriais. Essa abordagem não só contribui para a eficiência dos processos, mas também para a redução do impacto ambiental associado ao descarte de resíduos industriais.

7 REFERÊNCIAS

AHMED, M. J. **Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: Review.** Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 4, p. 89-99, 2016.

ALIYU, S.; BALA, M. **Brewer's spent grain: A review of its potentials and applications.** African Journal of Biotechnology, v. 10, n. 3, p. 324-331, 2011

AMELINCKX, A. (Beer) Waste not, want not: 5 ways breweries recycle their waste. Modern Farmer, 10 ago. 2015. Disponível em:<https://modernfarmer.com/2015/08/recycled-brewery-waste/>. Acesso em: 10 mai. 2024.

AYGÜN, A.; YENISOY-KARAKAS, S.; DUMAN, I. **Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 66, p.189-195. 2003.

BHATNAGAR, A.; SILLANPAA, M. **Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—A review.** Chemical Engineering Journal, v. 157, p. 277-296, 2010.

BONILLA-PETRICIOLET, A.; MENDOZA-CASTILLO, D.I.; REYNEL-ÁVILA, H.E. **Adsorption processes for water treatment and purification.** Switzerland: Springer, 2017.

BONILLA-PETRICIOLET, A. et al. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification.** México: Instituto Tecnológico de Aguascalientes, 2017.

BORBA, C. E. et al. **Estudo da cinética e do equilíbrio de adsorção dos corantes azul turquesa QG e amarelo reativo 3R em carvão ativado.** Engevista, v. 14, n. 2, 2011.

BRAGA, M. **Adsorção de surfactantes na interface sólido-líquido.** Novembro, 2001.

CAMBUIM, K. B. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com H₃PO₄ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização e aplicações.** 2009. Tese de Doutorado (Doutorado em Química) – Departamento de Química, UFPB, João Pessoa, 2009.

CARRIER, M.; HARDIE, A.G.; URAS, U.; GÖRGENS, J.; KNOETZE, J.H. **Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 96, p. 24-32. 2012.

CEÇEN, F.; AKTAS, Ö. **Activated carbon for water and wastewater treatment – integration of adsorption and biological treatment.** USA: Wiley-VCH, 2012.

CESTARI, A.R.; LOPES, E.C.N.; ANJOS, F.S.C.; VIEIRA, E.F.S. **An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 263, p. 542-547, 2003.

CLAUDINO, A. **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CORDEIRO, L.G.; EL-AOUAR, A.A.; GUSMÃO, R.P. **Caracterização do BM oriundo de cervejarias. Revista Verde**, v. 7, n. 3, p. 20-22, 2012.

DIAS, J.M.; ALVIM-FERRAZ, M.C.M.; ALMEIDA, M.F.; RIVERA-UTRILLA, J.; SÁNCHEZ-POLO, M. **Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review**. *Journal of Environmental Management*, v. 85, p. 833-846, 2007.

DOTTO, G.L.; SHARMA, S.K.; PINTO, L.A.A. **Biosorption of organic dyes: research opportunities and challenges. Green Chemistry for Dyes Removal from Wastewater: Research Trends and Applications**, p. 295-329, 2015.

DRAGONE, G.; MUSSATTO, S.I. **Aproveitamento integral de subproduto da indústria cervejeira em processos químicos e biotecnológicos**. Tese de Doutorado (Pós-Graduação em Biotecnologia Industrial) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, 2007.

ESQUERDO, V.M.; CADAVAL JR, T.R.S.; DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. **Chitosan scaffold as an alternative adsorbent for the removal of hazardous food dyes from aqueous solutions**. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 424, p. 7-15, 2014.

FAUST, S.D.; ALY, O.M. **Adsorption processes for water treatment**. Stoneham, USA: Butterworths, 1987.

FONTANA, K.B.; CHAVES, E.S.; SANCHEZ, J.D.S.; WATANABE, E.R.L.R.; PIETROBELLI, J.M.T.A.; LENZI, G.G. **Textile dye removal from aqueous solutions by malt bagasse: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies**. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 124, p. 329-336, 2016.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. **Preparation and characterization of activated carbon from sunflower seed oil residue via microwave assisted K₂CO₃ activation**. *Bioresource Technology*, v. 102, 2011.

FOO, K.Y.; HAMEED, B.H. **Insights into the modeling of adsorption isotherm systems.** *Chemical Engineering Journal*, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

GEANKOPLIS, C.J. **Procesos de transporte y operaciones unitarias.** Companhia Editorial Continental, 1998.

GONÇALVES, G.C.; FRANZ, R.; NAKAMURA, P.K.; VEIT, M.T.; FIAMETTI, K.G.; SILVA, G.M.C. **Estudo da pirólise do BM para a obtenção de bio-óleo e carvão.** **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química.** Florianópolis, outubro de 2014.

GONÇALVES, G.C.; NAKAMURA, P.K.; VEIT, M.T. **Produção e caracterização de carvão ativado obtido a partir dos resíduos da indústria cervejeira.** Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 2014.

GUERRA, D.L.; LEMOS, V.P.; ANGÉLICA, R.S.; AIROLD, C. **Influência de argilas pilarizadas na decomposição catalítica do óleo de andiroba.** *Eletica Química*, v. 32, n. 4, 2007, São Paulo.

HEYLMANN, K.K.A. **Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de caroço de pêssigo no tratamento de efluente têxtil.** Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental e Sanitária) – Universidade Federal de Pelotas, 2015.

HOUGH, J.S. **Bioteconología de la cerveza y de la malta.** Espanha: Acribia, 1996.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. v. 1: **Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, 3. ed. São Paulo: IMESP, 1985.p. 21-22.

KADHOM, M.; ALBAYATI, N.; ALALWAN, H.; AL-FURAIJI, M. **Removal of dyes by agricultural waste.** *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, v. 16, p. 100259, 2020.

KIM, J.; SOHN, M.; KIM, D.; SOHN, S.; KWON, Y. **Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu²⁺ ion.** Journal of Hazardous Materials, v. B85, p. 301-315, 2001.

KLAGENBOECH, R.; SILVA, G.M.C. **Influência da velocidade cinética de secagem e nas características nutricionais da mistura de bagaço de malte e levedura (*Saccharomyces cerevisiae*).** B.CEPPA, Curitiba, v. 17, n. 1, p. 31-42, jan./jun. 1999.

KLUGE, R.I.; DOTTO, G.L.; PINTO, L.A.A. **Ultrasound-assisted adsorption of food dyes onto chitosan: Kinetic and thermodynamic studies.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 442, p. 85-91, 2015.

KONDRATOWICZ-CIULKIN, A.; CIEBIADA, B.; KOZLOWSKA, K. Carbonizate from brewery waste malt. *Materialy Ceramiczne*, v. 70, n. 2, p. 113-116, 2018.

LA GROTTIERA, L.M.; GAGGERO, C.; DONNINI, J.A.; PAEZ, M.S.; ATTIAS, E.; YORI, J.C. **Hydrotreatment of vacuum gas oil on supported Ni-W carbides.** *Catalysis Today*, v. 107-108, p. 726-733, 2005.

LEMOS, A.J. et al. **Desenvolvimento e caracterização de carvão ativado a partir de resíduos da indústria cervejeira.** Trabalho de Conclusão de Curso (Química Industrial) - Universidade de Brasília, 2017.

LIMA, M.B.; ALBUQUERQUE, C.L.C. **Estudo de Equilíbrio e de Cinética da Adsorção de Fenol em Carvão Ativado Químico,** p. 7-20, 2003.

LIMA, R. M. G.; NASCIMENTO, R. J. A.; SILVA, W. S.; NASCIMENTO, A. S. **Preparo de carvão ativado a partir do coco da palmeira *Orbignya speciosa*.** *Química Nova*, v. 31, p. 199-203, 2008.

LOPES, L.V. **Caracterização do bagaço de malte e otimização das variáveis do processo de produção de carvão ativado para adsorção de fenol.** Trabalho

Conclusão de Curso (Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2015.

LORENZON, A.S. **Produção de carvões ativados a partir de resíduos agrícolas de bagaço de malte.** Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2016.

LUENGO, C.A.; BARRIO, J.R. **La pirolisis del aserrín en una planta piloto de cuba calentada indirectamente.** 1987.

MALTA, L.G.; LIANO, D.; PINTO, M.E.A.; MAIA, E.L.; SILVA, M.T.C. **Avaliação das propriedades nutricionais e funcionais da farinha de bagaço de malte.** Alimentos e Nutrição, Araraquara, v. 22, n. 4, p. 545-550, out./dez. 2011.

MARIN, S.F. **Uso de biomassa residual da produção de cerveja na adsorção de contaminantes em efluentes têxteis.** Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental e Sanitária) - Universidade Federal de Pelotas, 2015.

MARIN, S.F.; THOMAS, B.; LAGANÁ, D.C. **Adsorção de contaminantes orgânicos em carvão ativado obtido a partir de resíduos da produção de cerveja.** Revista Brasileira de Engenharia Ambiental, v. 9, p. 23-32, 2015.

MATOS, J.D.; LIMA, E.C.; GHISI, E. **Produção de carvão ativado a partir de resíduos da produção de cerveja.** Química Nova, v. 33, p. 151-156, 2010.

MENEGUELLI, F.; SANTOS, A.L.; FERNANDES, M. **Produção de carvão ativado a partir de biomassa residual da produção de cerveja.** Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2017.

NAKAMURA, P.K. et al. **Produção de carvão ativado a partir de bagaço de malte.** Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental e Sanitária) - Universidade Federal de Pelotas, 2015.

OLIVEIRA, L.S. et al. **Estudo da produção de carvão ativado a partir de resíduos da indústria cervejeira.** 2014.

PACHECO, R.E. et al. **Avaliação das propriedades de carvões ativados obtidos a partir de resíduos da produção de cerveja.** Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2016.

PARK, H.J.; KWON, H.H.; KANG, Y.H. **The use of brewery waste for the removal of heavy metals from aqueous solutions.** Journal of Hazardous Materials, v. 80, p. 159-168, 2000.

PEREIRA, J.A.G.; FERNANDES, R.; ROCHA, C.S.; SANTOS, I.; SILVA, M. **Produção de carvão ativado a partir de biomassa residual da produção de cerveja: uma revisão.** Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 23, p. 847-859, 2018.

RODRIGUES, P.R.P. **Produção de carvão ativado a partir de bagaço de malte: análise dos parâmetros de ativação.** Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, 2015.

SANTOS, A.L. **Produção de carvão ativado a partir de resíduos da produção de cerveja.** Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2017.

SANTOS, L.C. et al. **Avaliação da eficiência de carvões ativados produzidos a partir de resíduos da produção de cerveja na remoção de corantes em efluentes têxteis.** Revista Brasileira de Engenharia Química, v. 35, p. 102-110, 2018.

SILVA, C. et al. **Produção de carvão ativado a partir de bagaço de malte.** Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental e Sanitária) - Universidade Federal de Pelotas, 2015.

SILVA, G.M.C.; SCHNEIDER, I.A.H.; MENEZES, C.T.B. **Synthesis of zeolite Na-P1 under mild conditions using Brazilian coal fly ash and its application in wastewater decontamination.** Environmental Science and Pollution Research, v. 20, p. 1849-1858, 2013.

SMIT, H.J.; WATSON, G.W.; WOODS, M.L.; BELMONT, W.L.; CLAYTON, B.R. **Malting and brewing science.** England: Chapman & Hall, 1992.

SOARES, M.J. **Utilização de resíduos da produção de cerveja para a produção de carvão ativado: um estudo de caso.** Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental e Sanitária) - Universidade Federal de Pelotas, 2015.

SOUZA, M.L. et al. **Produção de carvão ativado a partir de resíduos da produção de cerveja: estudo comparativo entre diferentes métodos de ativação.** Revista Brasileira de Engenharia Química, v. 37, p. 45-55, 2020.

Souza Antônio R, Guerra ACS, de Andrade MB, Nishi L, Baptista ATA, Bergamasco R, Vieira AMS. **Application of graphene nanosheet oxide for atrazine adsorption in aqueous solution: synthesis, material characterization, and comprehension of the adsorption mechanism.** Environ Sci Pollut Res Int. 2021 Feb;28(5):5731-5741. doi: 10.1007/s11356-020-10693-4. Epub 2020 Sep 24. PMID: 32970264.

VIEIRA, M.G.A. et al. **Biosorption: a review of the latest advances.** Journal of Hazardous Materials, v. 272, p. 10-36, 2014.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** v. 1. 3. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2005.

ZHOU, L.; WANG, L.; ZHOU, Y.; GAO, B.; WANG, Y. **Microwave-assisted preparation of activated carbon from peanut shell for efficient removal of Pb(II) from aqueous solution.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 92, p. 148-159, 2011.